

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-021402

(43)Date of publication of application : 21.01.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 10/40

(21)Application number : 10-185157

(71)Applicant : FUJI FILM SERUTEC KK
FUJI PHOTO FILM CO LTD
NIPPON CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 30.06.1998

(72)Inventor : INOUE HIROSHI
KAWAI KIYOSHI
YAMAZAKI NOBUYUKI
FUKUCHI MINORU

(54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND MANUFACTURE THEREFOR AND
NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prolong the cycle service life by forming a positive electrode active material of lithium, containing composite oxide having the specific composition, and having including a sulfate radical included in.

SOLUTION: The active material of a positive electrode constituting a secondary battery together with a negative L , M_{1-y} , N , O_{2-x} , X , electrode, a separator and a lithium salt containing nonaqueous electrolyte, is formed of composite oxide expressed by the formula, and a containing sulfate radical is preferably formed of an inorganic and/or organic sulfate of 0.01 to 5 wt.% to the positive electrode active material. The deterioration of a cycle characteristic of the battery and capacitive reduction are not caused by the contained sulfate radical. The positive electrode active material having low impurity is preferable and is desirably obtained by baking under the presence of oxygen after adding a

sulfate radical to a material containing an Li source and an M source or measuring and adjusting the concentration of the sulfate radical in a sulfate radical containing material, and also becomes a positive electrode mix by adding the sulfate radical. In the formula, M represents Co and Ni, N represents a transition metal element which is different from M and one or more kinds from among the elements of second, 13th, 14th groups of a periodic table, X represents a halogen element, and x, y, z are such that ($0.2 < x \leq 1.2$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 1$, and $0 \leq a \leq 2z$) respectively.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-21402
(P2000-21402A)

(43) 公開日 平成12年1月21日 (2000.1.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	5 H 0 0 3
4/02		4/02	C 5 H 0 1 4
4/04		4/04	A 5 H 0 2 9
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平10-185157

(22) 出願日 平成10年6月30日 (1998.6.30)

(71) 出願人 596148593

富士フイルムセルテック株式会社

宮城県黒川郡大和町松坂平1丁目6番地

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(71) 出願人 000230593

日本化学工業株式会社

東京都江東区亀戸9丁目11番1号

(74) 代理人 100091340

弁理士 高橋 敬四郎 (外1名)

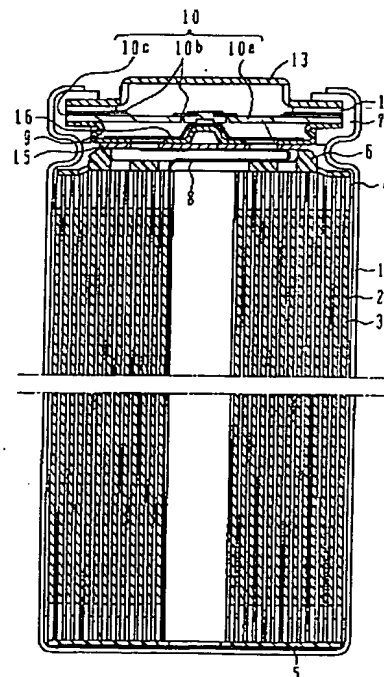
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正極活物質とその製造方法とこれを用いた非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 サイクル寿命の優れた二次電池に適用可能な正極活物質を提供するとを課題とする。

【解決手段】 正極活物質が $L_i x M_{1-y} N_y O_{2-z} X_a$ (M はCoまたはNi、 N はMと同一でない遷移金属元素、又は周期律表の第2族、第13族、第14族の元素の中から選ばれる1種以上の元素、 X はハロゲン元素であり、 $0.2 < x \leq 1.2$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 1$, $0 \leq a \leq 2z$) の組成で示されるリチウム含有複合酸化物であり、かつ硫酸根を含有することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極活物質が $Li_x M_{1-y} N_y O_{2-z} X_a$ (M は Co または Ni 、 N は M と同一でない遷移金属元素、又は周期律表の第 2 族、第 13 族、第 14 族の元素の中から選ばれる 1 種以上の元素、 X はハロゲン元素であり、 $0.2 < x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $0 \leq a \leq 2z$) の組成で示されるリチウム含有複合酸化物であり、かつ硫酸根を含有することを特徴とするリチウムイオン非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 2】 該正極活物質に含有される硫酸根の濃度が、 0.01 重量%以上、 5 重量%以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の正極活物質。

【請求項 3】 正極、負極、セパレーターおよびリチウム塩を含有する非水電解質を含む二次電池において、該正極が無機及び/または有機の硫酸塩を含有することを特徴とするリチウムイオン非水電解質二次電池。

【請求項 4】 該正極に請求項 1 または 2 に記載の正極活物質を用いることを特徴とする請求項 3 の非水電解質二次電池。

【請求項 5】 (a) Li 源及び M 源 (M は Co 又は Ni) を含む正極活物質材料を用意する工程と、

(b) 前記正極活物質材料に硫酸根を加えて焼成する工程とを含むリチウムイオン非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 6】 (a) Li 源及び M 源 (M は Co 又は Ni) を含む正極活物質材料を用意する工程と、

(b) 前記正極活物質材料中に含まれる硫酸根の濃度を測定する工程と、

(c) 前記正極活物質材料を焼成する工程とを含むリチウムイオン非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 7】 前記工程 (c) は、前記測定結果に応じて前記正極活物質材料中の硫酸根の濃度を調整して焼成する請求項 6 記載の正極活物質の製造方法。

【請求項 8】 (a) Li 源及び M 源 (M は Co 又は Ni) を含む正極活物質を焼成する工程と、

(b) 前記焼成された正極活物質に硫酸根を添加して正極合剤を調整する工程とを含むリチウムイオン非水電解質二次電池用正極合剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、サイクル寿命の優れた正極活物質とこれを用いたリチウムイオン非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 現在、汎用のリチウムイオン二次電池では、リチウムをイオン状態で可逆的にインターカレート(吸蔵/放出)する材料として各種の炭素質材料を負極に用い、正極には同じくリチウムイオンの可逆的な挿入放出が可能なリチウム含有金属複合酸化物を用いて、こ

れらのリチウム吸蔵/放出材料を組み合わせたいわゆるロッキングチェア型のリチウムイオン二次電池が使用されている。これらの電池の正極活物質としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiCo_{0.1-x}Ni_xO_2$ 、 $LiNiO_2$ 等のコバルトやニッケルとリチウムの複合酸化物が用いられ、高い電位と高容量を達成している。しかし、サイクル寿命に関してはまだまだ改善の要求が高く、各種の試みがなされている。これらの試みには、活物質のコバルトやニッケルとリチウムの複合酸化物に異種の金属、半金属元素を固溶化して結晶構造を安定化する試みや、ナトリウムやカリウム等の不純物元素の量を調節する試みがあるが、未だ満足できるサイクル寿命が達成されていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、第一にサイクル寿命の長い正極活物質又はその製造方法を提供することであり、第二にこれらの正極活物質を用いたサイクル特性の優れたリチウムイオン非水電解質二次電池を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明の以上の課題は、正極活物質が $Li_x M_{1-y} N_y O_{2-z} X_a$ (M は Co または Ni 、 N は M とは同一でない遷移金属元素、又は周期律表の第 2 族、第 13 族、第 14 族の元素の中から選ばれる 1 種以上の元素、 X はハロゲン元素であり、 $0.2 < x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $0 \leq a \leq 2z$) の組成で示されるリチウム含有複合酸化物であり、かつ無機及び又は有機の硫酸塩に基づく硫酸根を含有することを特徴とする正極活物質とこれらを用いたリチウムイオン非水電解質二次電池により解決するに至った。

【0005】

【発明の実施の形態】 以下に本発明の形態について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0006】 (1) 正極活物質が $Li_x M_{1-y} N_y O_{2-z} X_a$ (M は Co または Ni 、 N は M とは同一でない遷移金属元素、周期律表の第 2 族、第 13 族、第 14 族の元素から選ばれる 1 種以上の元素、 X はハロゲン元素であり、 $0.2 < x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $0 \leq a \leq 2z$) の組成で示されるリチウム含有複合酸化物であり、かつ無機及び又は有機の硫酸塩に基づく硫酸根を含有することを特徴とするリチウムイオン非水電解質二次電池用正極活物質。

【0007】 (2) 該正極活物質に含有される硫酸根の濃度が、 0.01 重量%以上、 5 重量%以下であることを特徴とする項 2 に記載の正極活物質。

【0008】 (3) 該硫酸根が、アルカリ金属の硫酸塩、アルカリ土類金属の硫酸塩、遷移金属の硫酸塩、有機化合物の硫酸塩の中から選ばれた少なくとも一種に基づくことを特徴とする項 1 または 2 に記載の正極活物

質。

【0009】(4) 正極、負極、セパレーターおよびリチウム塩を含有する非水電解質からなる二次電池において、無機及び／または有機の硫酸塩を正極に含有させることを特徴とするリチウムイオン非水電解質二次電池。

【0010】(5) 該無機及び／または有機の硫酸塩がアルカリ金属の硫酸塩、アルカリ土類金属の硫酸塩、遷移金属の硫酸塩、有機化合物の硫酸塩の中から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする項4に記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

【0011】(6) 該正極に含有される硫酸塩の濃度が、正極活物質に対して0.01重量%以上、5重量%以下であることを特徴とする項4または5に記載のリチウムイオン非水電解質二次電池。

【0012】(7) 該正極に項1から3のいずれかに記載の正極活物質を用いることを特徴とする項4～6のいずれかに記載の非水電解質電池リチウムイオン非水電解質二次電池。

【0013】(8)⁷(a) Li源及びM源(MはCo又はNi)を含む正極活物質材料を用意する工程と、

(b) 前記正極活物質材料に硫酸根を加えて焼成する工程とを含むリチウムイオン非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【0014】(9) (a) Li源及びM源(MはCo又はNi)を含む正極活物質材料を用意する工程と、

(b) 前記正極活物質材料中に含まれる硫酸根の濃度を測定する工程と、(c) 前記正極活物質材料を焼成する工程とを含むリチウムイオン非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【0015】(10) 前記工程(c)は、前記測定結果に応じて前記正極活物質材料中の硫酸根の濃度を調整して焼成する項6記載の正極活物質の製造方法。

【0016】(11) (a) Li源及びM源(MはCo又はNi)を含む正極活物質を焼成する工程と、(b) 前記焼成された正極活物質に硫酸根を添加して正極合剤を調整する工程とを含むリチウムイオン非水電解質二次電池用正極合剤の製造方法。

【0017】以下、本発明の実施の形態による正極材料と、本発明の実施の形態によるリチウムイオン非水電解質二次電池について詳述する。

【0018】正極活物質は、 $LixM_{1-y}NyO_{2-z}Xa$ (MはCoまたはNi、NはMとは同一でない遷移金属元素、又は周期律表の第2族、第13族、第14族の元素から選ばれる1種以上の元素、Xはハロゲン元素であり、 $0.2 < x \leq 1.2$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 1$, $0 \leq a \leq 2$) の組成で示されるリチウム含有複合酸化物であり、 $LixCoO_2$ 、 $LixNiO_2$ のコバルトもしくはニッケルと酸素の一部を他の元素で置換したものである。

【0019】Nは具体的にはMg、B、Al、Sn、S

i、Ga、Mn、Co、Ni、Fe、Ti、Nb、Zr、Mo、Wから選ばれる1種以上の元素が好ましい(但し、MがCoの時はNはCo以外の元素、MがNiの時はNはNi以外の元素である)。

【0020】Xはハロゲン元素であり、フッ素原子が特に好ましい。好ましい正極活物質は、リチウムとコバルト及び／またはニッケルの複合酸化物であり、下記一般式(1)で表されるものが好ましい。

【0021】

一般式(1) $LixNiyCo_{1-y-z}MzO_2$
上式において、MはB、Al、Sn、Si、Ca、Fe、Mn、Ti、Nb、Zn、Mo、W、Srから選ばれた少なくとも1種、 $0.1 \leq x \leq 1.05$, $0 \leq y \leq 0.9$, $0 \leq z \leq 0.2$ である。

【0022】好ましい具体的な正極活物質の化合物としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiNi_{0.02}Co_{0.98}O_2$ 、 $LiNi_{0.05}Co_{0.95}O_2$ 、 $LiNi_{0.1}Co_{0.9}O_2$ 、 $LiNi_{0.15}Co_{0.85}O_2$ 、 $LiNi_{0.2}Co_{0.8}O_2$ 、 $LiNi_{0.78}Co_{0.2}Al_{0.02}O_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiNi_{0.67}Co_{0.3}Sr_{0.03}O_2$ を挙げることができる。

【0023】特に好ましい正極活物質として、 $LiCoO_2$ 、 $LiNi_{0.2}Co_{0.8}O_2$ 、 $LiNi_{0.78}Co_{0.2}Al_{0.02}O_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiNi_{0.67}Co_{0.3}Sr_{0.03}O_2$ を挙げることができる。

【0024】これらの化合物を高純度で得ることは困難であり、〔従来の技術〕の項で記載したように、Na、K、Mg、Ca、Al、Cu、Fe、Si等の異種元素が不純物として正極活物質に混入してしまう。これらの不純物は、電池の放電容量の低下やサイクル寿命の劣化を引き起こすため、原則として不純物を低減させることが好ましい。

【0025】硫酸根を含有する正極活物質を合成するには、反応原料に硫酸根を多く含む化合物を用いてもよいし、無機あるいは有機の硫酸塩を添加してもよい。

【0026】反応原料としてはリチウム源である炭酸リチウム、Mの原料である酸化コバルトや酸化ニッケル、Nの原料である種類の酸化物等で硫酸根含有率の高いものを選択することができる。

【0027】添加して用いる無機あるいは有機の硫酸塩としては、無機塩では硫酸鉄、硫酸コバルト、硫酸ニッケル、硫酸亜鉛、硫酸銅、硫酸リチウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸ベリリウム、硫酸ストロンチウム、硫酸バリウムおよびこれらの水和物を用いることができる。有機塩では硫酸水素テトラブチルアンモニウム、トリフルオロメタンスルホン酸、1-ナフチルアミン-2-スルホン酸、1-ナフチルアミン-5-スルホン酸、1-ナフトール-3,6-ジスルホン酸、p-プロモベンゼンスルホン酸、p-アニリンスルホン酸、o-キシレン-4-スルホン酸、ジメチルスルホン、o

ースルホ安息香酸、5ースルホサリチル酸等を用いることができる。

【0028】正極活物質中の硫酸根の含有量は、(分析で定量された硫酸根重量) / (合成により得られた正極活物質重量) で表され、0.01重量%以上5重量%以下が好ましい。更には0.05重量%以上2重量%以下がより好ましく、0.1重量%以上1重量%以下が特に好ましい。硫酸根の定量は種々の方法を用いることができる。例えば、試料を硝酸・過酸化水素などで完全に溶解後、イオンクロマトグラフにて硫酸根を定量することができる。また、ICP発光分析法又は滴定法により、硫酸根を定量することができる。ICP発光分析法は、試料を硝酸及び過塩素酸により溶解し、ICP発光分析により硫黄を定量し、硫酸根に換算する方法である。滴定法は試料にクロム酸バリウムと希塩酸溶液を加え、アンモニアにて中和後濾過し、硫酸根と置換して生じる濾液中の CrO_4^{2-} をヨウ素法で滴定し、間接的に硫酸根を定量する方法である(詳細は、日本化学会編、丸善株式会社出版、「実験化学講座15分析化学(下)」を参照)。

【0029】硫酸根が少なすぎると、二次電池のサイクル特性が悪化する。硫酸根が多すぎると、その分だけ電池反応に有効な正極活物質の量が減るので、電池容量が減少してしまう。硫酸根の含有量は、上記の所定範囲が好ましい。

【0030】硫酸根を含有するリチウム複合酸化物の合成は、リチウム原料であるリチウム化合物と、Mの原料としてのコバルト化合物もしくはニッケル化合物、必要に応じてNの原料としてのCo, Ni, Mg, B, Al, Sn, Si, Ga, Mn, Fe, Ti, Nb, Zr, Mo, Wなどに代表される他元素Nを含む化合物、必要に応じてハロゲン化合物、必要に応じて上記の無機あるいは有機の硫酸塩を混合し、加熱焼成反応、あるいはゾルゲル法などに代表される溶液状態による化学反応によって行われる。上記原料の混合は、乾式混合でも湿式混合でもよい。

【0031】リチウム原料と、M及びN元素原料の混合比率は、リチウム / (元素M + 元素N) の原子比を0.99X倍以上、1.10X倍以下の配合比で混合するのが好ましい。

【0032】硫酸根の含有率(濃度)の調整方法の例を示す。まず、リチウム原料、M及びN元素原料を含む正極活物質材料を用意する。次に、その正極活物質材料中の硫酸根の濃度を上記イオンクロマトグラフ等により測定する。次に、測定結果に応じて、正極活物質材料中の硫酸根の濃度を調整する。通常、正極活物質材料中に不純物として存在する硫酸根の量は少ない。その場合は、硫酸根が所定の濃度になるように、無機又は有機の硫酸塩(硫酸根)を添加する。その後、添加された正極活物質を焼成する。

【0033】原料粉末の混合方法については、たとえば特開昭62-264560号、特開平2-40861号、同6-267538号、同6-231767号に記載の粉末混合法、特開平4-237953号、同5-325966号、同6-203834号に記載の溶液混合法、特開昭63-211565号に記載の共沈による合成法等を用いることができる。

【0034】焼成の条件としては、硫酸根濃度が調整された原料の粉末の混合物あるいはスラリー状の混合物を、600℃から1100℃好ましくは700℃から1000℃の温度で、2時間から48時間、好ましくは5時間から15時間反応させて合成を実施するのが好ましい。焼成雰囲気は、特開平6-60887号に記載の酸素分圧制御下で合成する方法のように酸素存在下あるいは酸素分圧が0.2気圧以上で行う。焼成は必要に応じて同条件下あるいは条件を変えて複数回行って良い。硫酸根濃度が調整された原料混合物は特開平5-283076号、同6-310145号に記載の方法のようにあらかじめペレット状に充填し成型したものをを用いても良い。焼成を行っても、硫酸根はほとんど揮散(消失)しない。

【0035】焼成後焼成物を冷却し、軽く砕く程度に粉碎し正極活物質を得ることができる。冷却に際しては、特開平5-198301号、同5-205741号に記載の焼成物の急冷を行う方法を用いてもよい。

【0036】他に特開平5-325969号に記載のLiOH水和物を原料として溶融状態で焼成する方法、特開平6-243871号に記載のフッ素ドーブ法、特開平8-138670号に記載の粒子の内部と表面の組成の異なる活物質を合成する方法などを用いてもよい。

【0037】正極活物質の好ましい平均粒径は1~30 μm 、好ましくは3~25 μm である。この平均粒径は、通常レーザー散乱式粒度分布測定などで測定される粒子サイズに相当し、通常定義される粒子サイズに相当する。

【0038】正極活物質の比表面積は、BET法による測定で0.1~10 m^2/g の範囲であることが好ましく、0.1~3 m^2/g の範囲であることがより好ましい。

【0039】次に、リチウムイオン非水電解質二次電池について説明する。電池は、正極、負極、セパレーターおよびリチウム塩を含有する非水電解質を有し、正極は正極集電体上に正極活物質、導電剤、結着剤等からなる正極合剤を塗布してなる。この電池は、正極に硫酸根を含有することを特徴とする。硫酸根は、先に述べたように正極活物質中に含有されていてもよいし、活物質以外の正極合剤中に含有されていてもよい。

【0040】正極合剤中に含有される硫酸根の濃度は、正極活物質とその他の合剤層中に存在する量の合計で0.008重量%以上、7重量%以下が好ましい。更に

は0.04重量%以上3重量%以下がより好ましく、0.08重量%以上1.5重量%以下が特に好ましい。硫酸根は正極活物質中と、その他の正極合剤中の両方に含ませてもよいし、正極活物質のみ、あるいは活物質以外の正極合剤のみに含ませてもよい。用いることのできる硫酸塩は正極活物質の合成に用いたものと同じものを用いることができる。

【0041】負極に用いられる負極材料としては、金属複合酸化物と炭素質材料がある。錫酸化物を主体として含む非晶質構造及び／または結晶構造の金属複合酸化物や、黒鉛等の炭素質材料を単独で用いてもよいし、これらの複合金属酸化物と炭素質材料の複合物を用いてもよい。これらの負極材料は高容量のリチウム吸蔵を特長とすることから、高容量である上記の正極活物質とバランスよく組み合わせることにより、ロッキングチェア型二次電池の高容量化を効率良く図ることができる。

【0042】炭素材料としては、難黒鉛化炭素材料と黒鉛系炭素材料を挙げることができる。具体的には、特開昭62-122066号、特開平2-66856号、同3-245473号等の各公報に記載される面間隔や密度、結晶子の大きさの炭素材料、特開平5-290844号公報に記載の天然黒鉛と人造黒鉛の混合物、特開昭63-24555号、同63-13282号、同63-58763号、特開平6-212617号公報に記載の気相成長炭素材料、特開平5-182664号公報に記載の難黒鉛化炭素を2400℃を超える温度で加熱焼成された材料であり、かつ複数の002面に相当するX線回折のピークを持つ材料、特開平5-307957号、同5-307958号、同7-85862号、同8-315820号公報に記載のピッチ焼成により合成されたメソフェース炭素材料、特開平6-84516号公報に記載の被覆層を有する黒鉛、さらには、各種の粒状体、微小球体、平板状体、微小繊維、ウィスカーの形状の炭素材料、フェノール樹脂、アクリロニトリル樹脂、フルフリルアルコール樹脂の焼成体、水素原子を含むポリアセン材料などの炭素材料等を挙げることができる。特に特開平5-182664号公報に記載の炭素材料や各種の粒状体、微小球体、平板状体、繊維、ウィスカーの形状の炭素材料、また、メソフェーズピッチ、フェノール樹脂、アクリロニトリル樹脂の焼成体、さらに、水素原子を含むポリアセン材料が好ましい。

【0043】複合金属酸化物としては、結晶性の化合物と非晶性の化合物とがある。これらの化合物を2種以上併用してもよい。例えば非晶性の化合物を併用してもよいし、結晶性の化合物と非晶性の化合物を併用してもよい。上記の炭素質材料と複合金属酸化物とを併用することもより好ましい形態である。複合金属酸化物としては、周期律表第1族、第2族、第13族、第14族、第15族、遷移金属、ハロゲン元素を含む酸化物であることが好ましい。炭素質材料と複合金属酸化物とを併用す

る場合にその割合は、炭素質材料と複合金属酸化物の総重量に対する炭素質材料の重量で10%以上、70%以下が好ましく、20%以上、50%以下がより好ましい。

【0044】結晶性の金属酸化物としては、 Ag_2O 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 V_2O_5 、 NiO 、 CuO 、 ZnO 、 Mo_2O_3 、 In_2O_3 、 SnO 、 SnO_2 、 $SnSiO_3$ 、 $In_2Sn_2O_7$ が好ましく、これらの化合物はリチウムを吸蔵してリチウムを含む複合酸化物となる。

【0045】非晶質の複合金属酸化物としては、錫酸化物を主体とし周期律表第1族、第2族、第13族、第14族、第15族、遷移金属、ハロゲン元素から選ばれる一種以上を含む化合物である。これらの金属酸化物は負極活物質の前駆体とも呼ばれる。より具体的には、錫を主体として含む非晶質の複合酸化物であり下記一般式で示される負極活物質の前駆体に電気化学的にリチウムイオンが挿入されることによって得られる。

【0046】 $S_nxM_{11-x}M_{2y}O_z$

ここで、M1はMn、Fe、Pb、Geから選ばれる1種以上を、M2はAl、B、P、Si、周期律表第1族、第2族、第3族、ハロゲン元素から選ばれる2種以上の元素を示し、 $0 < x \leq 1$ 、 $0.1 \leq y \leq 3$ 、 $1 \leq z \leq 8$ である。上記の構造式に従ったさらに好ましい組成を述べると、M1はPb、Geから選ばれる元素であり、M2はB、P、Si、周期律表第1族、第2族から選ばれる2種以上の元素であり、M2はとくにAl以外の元素であることが好ましい。

【0047】上記の活物質前駆体へのリチウムイオンの挿入は、電池内において負極をリチウムイオンの存在下でカソード分極し、リチウムイオンを上記構造中に電気化学的に挿入することによって実施される。

【0048】上記の前駆体たる複合酸化物は構造中に非晶質構造を含むかもしれないが非晶質であることを特徴とする。複合酸化物が非晶質構造を含むとは、具体的にはCuK α 線を用いたX線回折法で2 θ 値で20°から40°にかけて強度が弱くブロードな頂点を有する回折散乱帯を与える状態を意味し、このブロードな散乱帯中に結晶性の回折線を有してもよい。この結晶性の回折線は非晶質構造中にわずかに秩序性を持った構造部分が反映されたものである。さらに好ましくは、2 θ 値で40°以上70°以下に結晶性の回折線が見られる場合、この結晶性の回折線のうち最も強い強度が、2 θ 値で20°以上40°以下に見られる上記のブロードな散乱帯の頂点の回折線の強度の500倍以下であることが好ましく、さらに好ましくは100倍以下、特に好ましくは5倍以下、最も好ましくは結晶性の回折線を有しないことである。

【0049】負極活物質前駆体は、錫原料である錫化合物、錫以外の元素を含む化合物の粉末を混合し、混合物

を800℃～1500℃好ましくは900℃～1200℃の高温で熔融し、4時間～48時間反応させて合成する。合成の雰囲気は窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気を用いることが好ましい。特に酸素分圧が 10^{-1} 以下、好ましくは 10^{-2} 以下の条件下で反応を行うことが好ましい。

【0050】非晶質化を促進するために、反応物を50℃～500℃/分の速度で急冷してもよい。また逆に非晶質構造の密度を高め強度を高める目的で徐冷をすることもできる。

【0051】これらの方法で得られたガラス状の負極材料は、粒径分布を得るように粉碎処理して負極用粒子として用いる。負極粒子の好ましい範囲は、平均粒径として0.5～20μmであり、さらに好ましくは1～10μmである。

【0052】溶融法のほかに、溶液反応を利用した合成法、たとえばゾルゲル法による合成を用いることができる。ゾルゲル法で合成される粒子の好ましい平均粒径の範囲は、二次粒子の粒径として0.1～10μmさらに好ましくは0.2～5μmである。

【0053】以下に、本発明で用いる負極活物質前駆体の好ましい例を示す。

SnSi0.8 P0.2 O3.1
SnSi0.5 B0.2 P0.2 O1.85
SnSi0.8 B0.2 O2.9
SnSi0.8 Al0.2 O2.9
SnSi0.6 Al0.1 B0.2 O1.65
SnSi0.3 Al0.1 P0.6 O2.25
SnSi0.4 B0.2 P0.4 O2.1
SnSi0.6 Al0.1 B0.5 O2.1
SnB0.5 P0.5 O3
SnK0.2 PO3.6

【0054】SnRb0.2 P0.8 O3.2

SnBa0.1 P1.45O4.5
SnLa0.1 P0.9 O3.4
SnNa0.1 B0.45O1.75
SnLi0.2 B0.5 P0.5 O3.1
SnCs0.1 B0.4 P0.4 O2.65
SnBa0.1 B0.4 P0.4 O2.7
SnCa0.1 Al0.15B0.45P0.55O3.9
SnY0.1 B0.6 P0.6 O3.55
SnRb0.2 B0.3 P0.4 O2.55

【0055】SnCs0.2 B0.3 P0.4 O2.55

SnCs0.1 B0.4 P0.4 O2.65
SnK0.1 Cs0.1 B0.4 P0.4 O2.7
SnBa0.1 Cs0.1 B0.4 P0.4 O2.75
SnMg0.1 K0.1 B0.4 P0.4 O2.75
SnCa0.1 K0.1 B0.4 P0.5 O3
SnBa0.1 K0.1 Al0.1 B0.3 P0.4 O2.75
SnMg0.1 Cs0.1 Al0.1 B0.3 P0.4 O2.75

SnCa0.1 K0.1 Al0.1 B0.3 P0.4 O2.75

SnMg0.1 Rb0.1 Al0.1 B0.3 P0.4 O2.75

【0056】SnCa0.1 B0.2 P0.2 F0.2 O2.6

SnMg0.1 Cs0.1 B0.4 P0.4 F0.2 O3.3

Sn0.5 Mn0.5 Mg0.1 B0.9 O2.45

Sn0.5 Mn0.5 Ca0.1 P0.9 O3.35

Sn0.5 Ge0.5 Mg0.1 P0.9 O3.35

Sn0.5 Fe0.5 Ba0.1 P0.9 O3.35

Sn0.8 Fe0.2 Ca0.1 P0.9 O3.35

Sn0.3 Fe0.7 Ba0.1 P0.9 O3.35

Sn0.9 Mn0.1 Mg0.1 P0.9 O3.35

【0057】Sn0.2 Mn0.8 Mg0.1 P0.9 O3.35

Sn0.7 Pb0.3 Ca0.1 P0.9 O3.35 Sn0.2 Ge0.8 Ba0.1 P0.9 O3.35

SnAl0.1 B0.5 P0.5 O3.15

SnCs0.1 Al0.4 B0.5 P0.5 O3.65

SnCs0.1 B0.5 P0.5 O3.05

SnCs0.1 Ge0.05B0.5 P0.5 O3.15

SnCs0.1 Ge0.05Al0.3 B0.5 P0.5 O3.60

【0058】二次電池で上記の負極材料と共に用いることができる負極活物質としては、リチウム金属、上記のリチウム合金などが挙げられる。上記リチウム金属やリチウム合金の併用目的は、リチウムイオンを電池内で負極材料に挿入させるためのものであり、電池反応としてリチウム金属などの溶解析出反応を利用するものではない。

【0059】電極合剤（正極合剤及び正極合剤）には、導電剤や結着剤やフィラーなどを添加することができる。導電剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など）、人工黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維や金属（銅、ニッケル、アルミニウム、銀（特開昭63-148,554号）など）粉、金属繊維あるいはポリフェニレン誘導体（特開昭59-20,971号）などの導電性材料を1種またはこれらの混合物として含ませることができる。黒鉛とアセチレンブラックの併用が特に好ましい。その添加量は、特に限定されないが、1～50重量%が好ましく、特に2～30重量%が好ましい。カーボンや黒鉛では、2～15重量%が特に好ましい。

【0060】結着剤には、通常、でんぷん、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルクロリド、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリ弗化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、ステレンブタジエンゴム、ポリブタジエン、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシドなどの多糖類、熱可塑性樹脂、ゴ

ム弾性を有するポリマーなどが1種またはこれらの混合物として用いられる。結着剤の添加量は、2～30重量%が好ましい。フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0～30重量%が好ましい。

【0061】二次電池の製造に用いられる非水電解液としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1, 3-ジオキサラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサラン、アセトニトリル、ニトロメタン、蟻酸メチル、酢酸メチル、リン酸トリエステル（特開昭60-23, 973号）、トリメトキシメタン（特開昭61-4, 170号）、ジオキサラン誘導体（特開昭62-15, 771号、同62-22, 372号、同62-108, 474号）、スルホラン（特開昭62-31, 959号）、3-メチル-2-オキサゾリジノン（特開昭62-44, 961号）、プロピレンカーボネート誘導体（特開昭62-290, 069号、同62-290, 071号）、テトラヒドロフラン誘導体（特開昭63-32, 872号）、ジエチルエーテル（特開昭63-62, 166号）、1, 3-プロパンサルトン（特開昭63-102, 173号）などの非プロトン性有機溶媒の少なくとも1種以上を混合した溶媒とその溶媒に溶けるリチウム塩、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ （特開昭57-74, 974号）、低級脂肪族カルボン酸リチウム（特開昭60-41, 773号）、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI （特開昭60-247265号）、クロロボランリチウム（特開昭61-165, 957号）、四フェニルホウ酸リチウム（特開昭61-214, 376号）などの1種以上の塩から構成されている。中でも、プロピレンカーボネートあるいはエチレンカーボネートと1, 2-ジメトキシエタンおよび/あるいはジエチルカーボネートの混合液に LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiBF_4 および/あるいは LiPF_6 を含む電解質が好ましいこれら電解質を電池内に添加する量は、特に限定されないが、正極活物質や負極活物質の量や電池のサイズによって必要量用いることができる。溶媒の体積比率は、特に限定されないが、プロピレンカーボネートあるいはエチレンカーボネート対1, 2-ジメトキシエタンおよび/あるいはジエチルカーボネートの混合液の場合、0.4/0.6～0.6/0.4（1, 2-ジメトキシエタンとジエチルカーボネートを両用すると

きの混合比率は0.4/0.6～0.6/0.4）が好ましい。支持電解質の濃度は、特に限定されないが、電解液1リットル当たり0.2～3モルが好ましい。

【0062】以上の電解液の中で、二次電池の充放電のサイクル寿命を良好化する効果の点で、電解液組成として特に好ましいものは、少なくともエチレンカーボネートを溶媒、少なくとも LiPF_6 をリチウム塩として含む組成であり、もう1つの好ましい組成は、少なくともエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを共に溶媒として、少なくとも LiPF_6 をリチウム塩として含む組成であり、別の好ましい組成は、少なくともエチレンカーボネートとジメチルカーボネートを共に溶媒として、少なくとも LiPF_6 をリチウム塩として含む組成である。

【0063】また、電解液の他に次の様な有機固体電解質も用いることができる。たとえばポリエチレンオキサライド誘導体か該誘導体を含むポリマー（特開昭63-135447号）、ポリプロピレンオキサライド誘導体か該誘導体を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマー（特開昭62-254, 302号、同62-254, 303号、同63-193, 954号）、イオン解離基を含むポリマーと上記非プロトン性電解液の混合物（米国特許第4, 792, 504号、同4, 830, 939号、特開昭62-22, 375号、同62-22, 376号、同63-22, 375号、同63-22, 776号、特開平1-95, 117号）、リン酸エステルポリマー（特開昭61-256, 573号）が有効である。さらに、ポリアクリロニトリルを電解液に添加する方法もある（特開昭62-278, 774号）。また、無機と有機固体電解質を併用する方法（特開昭60-1, 768号）も知られている。

【0064】二次電池に用いるセパレーターとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の薄膜が用いられる。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレンなどのオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維あるいはポリエチレンなどからつくられたシートや不織布が用いられる。セパレーターの孔径は、一般に電池用として有用な範囲が用いられる。例えば、0.01～10 μm が用いられる。セパレーターの厚みは、一般に電池用の範囲で用いられる。例えば、5～300 μm が用いられる。

【0065】電解質にポリマーなどの固体電解質が用いられる場合には、固体電解質がセパレーターを兼ねる場合がある。

【0066】放電や充放電特性を改良する目的で、以下で示す化合物を電解質に添加することが知られている。例えば、ピリジン（特開昭49-108, 525号）、トリエチルフォスファイト（特開昭47-4, 376号）、トリエタノールアミン（特開昭52-72, 425号）、環状エーテル（特開昭57-152, 684

号)、エチレンジアミン(特開昭58-87, 777号)、n-グライム(特開昭58-87, 778号)、ヘキサリン酸トリアミド(特開昭58-87, 779号)、ニトロベンゼン誘導体(特開昭58-214, 281号)、硫黄(特開昭59-8, 280号)、キノンイミン染料(特開昭59-68, 184号)、N-置換オキサゾリジノンとN, N'-置換イミダゾリジノン(特開昭59-154, 778号)、エチレングリコールジアルキルエーテル(特開昭59-205, 167号)、四級アンモニウム塩(特開昭60-30, 065号)、ポリエチレングリコール(特開昭60-41, 773号)、ピロール(特開昭60-79, 677号)、2-メトキシエタノール(特開昭60-89, 075号)、三塩化アルミニウム(特開昭61-88, 466号)、導電性ポリマー電極活物質のモノマー(特開昭61-161, 673号)、トリエチレンホスホンアミド(特開昭61-208, 758号)、トリアルキルホスフィン(特開昭62-80, 976号)、モルフォリン(特開昭62-80, 977号)、カルボニル基を持つアリール化合物(特開昭62-86, 673号)、ヘキサメチルホスホリクトリアミドと4-アルキルモルフォリン(特開昭62-217, 575号)、二環性の三級アミン(特開昭62-217, 578号)、オイル(特開昭62-287, 580号)、四級ホスホニウム塩(特開昭63-121, 268号)、三級スルホニウム塩(特開昭63-121, 269号)などが挙げられる。

【0067】また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化塩化エチレンを電解液に含ませることができる(特開昭48-36, 632号)。また、高温保存に適性をもたせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる(特開昭59-134, 567号)。

【0068】正極や負極の合剤には電解液あるいは支持塩を含ませてもよい。例えば、前記イオン導電性ポリマーやニトロメタン(特開昭48-36, 633号)、電解液(特開昭57-124, 870号)を含ませる方法が知られている。

【0069】また、正極活物質の表面を改質することができる。例えば、金属酸化物の表面をエステル化剤(特開昭55-163, 779号)やキレート化剤(特開昭55-163, 780号)で処理したり、導電性高分子(特開昭58-163, 188号、同59-14, 274号)、ポリエチレンオキサイドなど(特開昭60-97, 561号)の表面層の被覆によって改質する方法が挙げられる。また、同様に負極活物質の表面を改質することもできる。例えば、イオン導電性ポリマーやポリアセチレン層を被覆したり(特開昭58-111, 276号)、Li塩により表面処理する(特開昭58-142, 771号)ことが挙げられる。

【0070】電極活物質の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、正極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、焼成炭素などの他に、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの、負極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、焼成炭素などの他に、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの、Al-Cd合金などが用いられる。これらの材料の表面を酸化することも用いられる。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、5~100 μ mのものが用いられる。

【0071】図1は、シリンダ型電池の断面図である。電池の形状はシリンダ、角のいずれにも適用できる。巻芯をシリンダ形にすれば、シリンダ型電池を製造することができ、巻芯を角形にすれば、角型電池を製造することができる。電池は、セパレーター4と共に巻回した正極シート3と負極シート2を電池缶1に挿入し、電池缶1と負極シート2を電気的に接続し、電解液を注入し封口して形成する。端子キャップ13は正極端子を兼ね、ガスケット7を介して電池缶1の上部口に嵌合される。正極シート3は、正極リード8、溶接プレート15、防爆弁体9、電流遮断スイッチ10、正温度係数抵抗(以下、PTCという)リング11を介して端子キャップ13に電気的に接続される。

【0072】封口体は、上から順に端子キャップ13、PTCリング11、電流遮断スイッチ10、防爆弁体9が重ねられ、ガスケット7に嵌合支持される。端子キャップ13は、電池の表面露出部分であり、防爆弁体9は電池内側である。絶縁カバー16は、防爆弁体9の上側の表面を覆う。電流遮断スイッチ10は、第一導通体10aと第二導通体10bと絶縁リング10cを有する。

【0073】電極群は、正極シート3と負極シート2を、間にセパレーター4を挟んで巻回したものである。その電極群と防爆弁体9の間に、上部絶縁板6が配置される。上部絶縁板6は、電極群と封口体を絶縁すると共に、電極群と電池缶1を絶縁する。電極群と電池缶1の間に下部絶縁板5を配置し、電極群と電池缶1を絶縁する。

【0074】PTCリング11は電池内温度が上昇すると抵抗が増大して電流を遮断する機能をもつ。電流遮断スイッチ10は、第一導通体10aと絶縁リング10cと第二導通体10bの積層構造体であり、第一導通体10aは防爆弁体9側に配置され貫通孔を有し、第二導通体10bはPTCリング11側すなわち端子キャップ13側に配置され貫通孔を有する構造である。第一導通体10aと第二導通体10bとは中央部で電気的に接続さ

れ、該第一導通体10aの該接続部の周囲に肉薄部を有している。防爆弁体9は、内圧上昇時に電極群側とは反対側へ変形できるもので、上記した第一導通体10aの中央接続部を押し上げることができるものであれば良い。電池内の異常反応により、内圧が上昇すると防爆弁体9が変形して電流遮断スイッチ10の第一導通体10aと第二導通体10bの接続部分を破断して電流を遮断し、さらに圧力が増加すると防爆弁体9の肉薄部が破壊して圧力を放出する。この時電流遮断スイッチ10を防爆弁体9の電極群側とは反対側に配置しているので、遮断部においてスパークが生じて、電解液蒸気への引火を原因とする電池の破裂が防止される。

【0075】電池の形状はコイン、ボタン、シート、シリンダー、角などいずれにも適用できる。コインやボタンでは、正極活物質や負極活物質の合剤はペレットの形状にプレスされて用いられる。また、シート、シリンダー、角では、正極活物質や負極活物質の合剤は、集電体の上に塗布、乾燥、脱水、プレスされて用いられる。その塗布厚みは、電池の大きさにより決められるが、乾燥後の圧縮された状態で10～500 μ mが特に好ましい。

【0076】非水二次電池の用途は、特に限定されないが、例えば、電子機器に搭載する場合、カラーノートパソコン、白黒ノートパソコン、ペン入力パソコンポケット（パームトップ）パソコン、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディターミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、電気シェーバー、電子翻訳機、自動車電話、トランシーバー、電動工具、電子手帳、電卓、メモリーカード、テー

プレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、メモリーカードなどが挙げられる。その他民生用として、自動車、電動車両モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、ロードコンディショナー、アイロン、時計、ストロボ、カメラ、医療機器（ペースメーカー、補聴器、肩もみ機など）などが挙げられる。更に、各種軍需用、宇宙用として用いることができる。また太陽電池と組み合わせることでもある。

【0077】

【実施例】以下に電池作製の実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0078】〔実施例1〕

（正極活物質の調整）炭酸リチウム粉末（純度99.38重量%）63.29g（0.004重量%硫酸根含有）、硫酸リチウム1水塩0.0111g、及び酸化コバルト（コバルト含量73.4重量%）136.71g（0.005重量%硫酸根含有）をアルミナ坩堝に入れ充分混合して均一な混合物を調整した。酸化コバルトの平均粒径は約3 μ mである。次いで、この混合物をアルミナ坩堝に充填し、電気加熱炉に入れ大気雰囲気下で昇温し、940℃でこの温度を保持して焼成処理した。得られた焼成物を大気中で冷却した後粉碎し、0.01重量%硫酸根含有コバルトリチウム $LiCoO_2$ を得た（正極活物質C-1）。

【0079】硫酸根含有率と硫酸塩の種類及び使用量が異なる以外は正極活物質C-1と同様にして硫酸根含有率の異なる〔表1〕の正極活物質C-2～C-12及び比較-1、比較-2を得た。

【0080】

【表1】

正極活物質 番 号	炭酸リチウムの 硫酸根含有率 〔重量%〕	硫酸リチウム 1水塩添加量 〔g〕	酸化コバルト 硫酸根含有率 〔重量%〕	生成物の 硫酸根含有率 〔重量%〕
C-1	0.004	0.0111	0.005	0.01
C-2	同上	0.0995	同上	0.04
C-3	同上	0.2103	同上	0.10
C-4	同上	0.432	同上	0.20
C-5	同上	2.23	同上	1.0
C-6	同上	6.90	同上	2.8
C-7	同上	11.83	同上	4.9
比較-1	同上	0	同上	0.005
比較-2	同上	14.403	同上	6.0
C-8	同上	0	0.24	0.18
C-9	0.2	0	0.005	0.07
C-10	同上	0	0.24	0.25
C-11	0.004	A: 0.2269	0.005	0.09
C-12	同上	B: 0.4469	同上	0.05

【0081】ここでAは硫酸カルシウム2水塩、Bは硫

酸水素テトラブチルアンモニウムである。

【0082】正極活物質C-1~C-7及び比較-1、比較-2は、硫酸リチウム1水素の添加量を調整することにより、硫酸根の濃度を变化させている。正極活物質C-8~C-10は、炭酸リチウム又は酸化コバルト中の硫酸根含有率を变化させている。正極活物質C-11及びC-12は、添加する硫酸塩を变化させている。

【0083】硫酸根の定量は、以下の方法により行った。試料0.5gを30mlビーカーに秤量し、(1+1)硝酸6ml及び(1+1)過酸化水素4mlを加え、ホットプレート上で加熱し、完全に溶解させる。次いで、放冷した後、100mlメスフラスコに移し、定容する。さらに、10倍に希釈し、イオンクロマトグラフ(米国DIONEX社製、2000i/s型)にて硫酸根を定量した。

【0084】(負極材料である複合金属酸化物の合成例、熔融法) SnO を67.4g、 B_2O_3 を17.4g、 $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ を102.8g混合し、自動乳鉢で十分に粉碎、混合した後、アルミナ製のつぼにセットしてアルゴンガス雰囲気下で1000℃で10時間焼成を行った。焼成後、100℃/分の速度で急冷し、黄色透明ガラス状の負極活物質前駆体 $\text{SnB}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_3$ を得た(化合物A-1)。活物質のX線回折を測定したところ、 $\text{Cu}-\alpha$ 線の照射下で $2\theta=20-35^\circ$ の領域にブロードな回折のバンドを示したが、結晶構造に帰属するシャープな回折線は検出されず、活物質構造がアモルファス(非晶質)であることが判明した。

【0085】(電極合剤シートの作製例)正極合剤として、正極活物質の化合物C-1を用い、正極活物質に対して、アセチレンブラック6.7重量%、そして結着剤としてポリテトラフルオロエチレンの水分散物3.3重量%とポリアクリル酸ナトリウム1.1重量%からなる混合物に水を加えて混練し、得られたスラリーを厚さ30 μm のアルミニウムフィルム(正極集電体)の両面に塗布して、正極シートを作製した。塗布シートを乾燥、プレスした結果、乾膜の塗布量は片面当たり230g/ m^2 、塗布膜の厚みは片面当たりおよそ90 μm であった。〔表1〕記載の正極活物質C-2~C-12及び比較-1、比較-2を用いて同様に電極合剤シートを作製した。

【0086】負極活物質前駆体として化合物A-1を86重量%、鱗片状黒鉛を3重量%、アセチレンブラックを6重量%、結着剤としてスチレン-ブタジエンゴムの水分散物4重量%およびカルボキシメチルセルロース1重量%からなる混合物に水を加えてホモジナイザーで10000rpmで10分以上混練し負極合剤スラリーを調製した。得られたスラリーを厚さ18 μm の銅フィルム(負極集電体)の両面に塗布して、負極シートを作製した。塗布シートを乾燥、プレスした結果、乾膜の塗布量は片面当たりおよそ70g/ m^2 、塗布膜の厚み片面当たりおよそ30 μm であった。

【0087】次に、負極シートの活物質層の表面に、鱗片状黒鉛と酸化アルミニウムの1:4(重量比)の混合物からなる保護層(平均厚さ5 μm)を塗設し、表面保護層付きの負極シートを作製した。

【0088】(シリンダー型電池の作製例)厚さ35 μm の金属Li箔を幅5mm長さ37mmの断片に裁断し、露点-60℃の乾燥空気中で、上記の負極活物質前駆体A-1を塗布した負極シートの両面の表面保護層の上に、2mmの規則的間隔(ギャップ)を置いて圧着ローラーを用いて付着させた。負極シートへのLi付着量は重量としておよそ110mgであった。このリチウムは、負極活物質前駆体中へ電池内でリチウムを電解挿入し、負極活物質前駆体を活物質に転換するために用いられる。

【0089】上記の正極シートを35mmの幅に裁断し、負極シートを37mmの幅に裁断して、シートの末端にそれぞれアルミニウム、ニッケルのリード板をスポット溶接した後、露点-40℃の乾燥空気中で150℃で2時間脱水乾燥した。図1の電池断面図に示したように、脱水乾燥済みの正極シート3、セパレーターとして多孔性ポリエチレンフィルム4、脱水乾燥済みの負極シート2、そしてセパレーター4の順でこれらを積層し、巻き込み機で渦巻き状に巻回した。この巻回体をニッケルメッキを施した鉄製の有底円筒型電池缶1(負極端子を兼ねる)に収納した。この電池缶1の中に電解質として1mol/リットルの LiPF_6 (エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネートの2:2:6(体積比)混合液)を注入した。

【0090】正極端子を有する電池蓋13をガasket7を介してかしめて直径14mm高さ50mmの円筒型電池を作製した。なお、正極端子13は正極シート3と、電池缶1は負極シート2とあらかじめリード端子により接続した。

【0091】上記の方法により、〔表1〕の各正極活物質を用いた電池をそれぞれ作製した。

【0092】上記のように作製した電池は負極活物質前駆体に塗布シート保護層上のリチウムが電気化学的に挿入されるプロセスが完成されていない電池前駆体である。そこで、負極活物質前駆体にリチウムを挿入させて負極活物質に変換し、電池前駆体を充放電サイクル可能な二次電池とするための操作を、以下のように実施した。

【0093】電池前駆体を、室温で12時間放置後、0.1Aの一定電流のもとで1時間予備充電を行い、次いで50℃のもとで10日間エージングを実施した。このエージングの工程で、負極上に担持したLiは溶解し、負極活物質前駆体の中に挿入されたことを確認した。

【0094】この電池を活性化のために、2mA/cm²で室温下で4.2Vまで充電を行った。さらに、充電

状態で電池を 55℃に保持し、3日間エージングを実施した。

【0095】以上の電池を、充電終止電圧 4.2V（開回路電圧（OCV））、放電終止電圧 2.8V（回路電圧）、2mA/cm²（0.2C相当）の電流密度の条件で繰り返し充放電させた。また電池を、10mA/cm²（1.0C）の電流で充放電サイクルさせたときの、300サイクル終了後の初期容量に対する維持率を測定し、電池のサイクル寿命を評価した。

【0096】上記の電池について、サイクル寿命の評価の結果を〔表2〕に整理した。

【0097】

〔表2〕

電池番号	正極活物質	サイクル寿命 300cy (%)
1	C-1	83
2	C-2	84
3	C-3	88
4	C-4	92
5	C-5	91
6	C-6	87
7	C-7	84
8	比較-1	74
9	比較-2	78
10	C-8	91
11	C-9	88
12	C-10	90
13	C-11	89
14	C-12	88

【0098】硫酸根含有率が0.01～4.9重量%で

ある正極活物質C-1～C-12を用いた電池1～7、9～14は、サイクル維持率（寿命）が高く、サイクル特性が優れている。正極活物質（比較-1）は、硫酸根含有率が0.005重量%であって少なすぎるため、サイクル維持率が低くなった。正極活物質（比較-2）は、硫酸根含有率が6.0重量%であって多すぎるため、サイクル維持率が低くなった。

【0099】正極活物質に含有される硫酸根の濃度は、0.01重量%～5重量%が好ましく、0.05重量%～2重量%がより好ましく、0.1重量%～1重量%が特に好ましい。

【0100】正極活物質C-1～C-7に示すように、硫酸塩の添加量を調整してもよいし、正極活物質C-8～C-10に示すように、正極活物質材料（炭酸リチウム又は酸化コバルト）中の硫酸根含有率を調整してもよい。また、正極活物質C-11及びC-12に示すように、添加する硫酸塩の種類を変えてもよい。

【0101】〔実施例2〕正極合剤として、実施例1の正極活物質番号比較-1を用い、正極活物質に対して、アセチレンブラック6.7重量%、そして結着剤としてポリテトラフルオロエチレンの水分散物3.3重量%とポリアルカリ酸ナトリウム1.1重量%を加え、これに硫酸リチウム1水和物を活物質に対して硫酸根が0.005重量%となるように加え、この混合物に水を加えて混練し、実施例1と同様に電極シート及び電池15を作製し、評価した。

【0102】硫酸リチウム1水和物の添加量が異なる以外は同様にして〔表3〕の電池16～22を得て評価した。

【0103】

〔表3〕

電池番号	硫酸リチウム1水和物 硫酸根含有率 〔重量%〕	生成物の 硫酸根含有率 〔重量%〕	サイクル寿命 300cy (%)
15	0.005	0.010	85
16	0.045	0.050	88
17	0.095	0.100	90
18	0.495	0.500	91
19	0.995	1.000	91
20	4.995	5.000	83
21	0	0.005	74
22	9.995	10.000	72

【0104】正極活物質を焼成した後に、硫酸根を加えて正極合剤を作製した場合にも、所定量の硫酸根濃度を有する正極のサイクル特性が優れていた。

【0105】〔実施例3〕負極活物質として平均粒子サイズ約5μmのグラファイトを92重量%、導電剤としてアセチレンブラック3重量%の割合で混合し、さらに

結着剤としてポリ弗化ビニリデンを4重量%及びカルボキシメチルセルロースを1重量%加え、水を媒体として混練してスラリーを得た。これを厚さ10μmの銅フィルムの両面に塗布、乾燥、プレスして負極シートを作製した。この負極シートにLi箔を付着させないで用いる以外は、実施例1で作成した電池と同様に電池を作成

し、評価した。結果は実施例1と同様に硫酸根を含む電池のサイクル寿命が優れていた。

【0106】〔実施例4〕水酸化リチウム1水塩（LiOH純度58重量%、硫酸根含有0.01重量%）41.28g、水酸化ニッケル（純度95重量%、硫酸根含有0.31重量%）78.06g及び水酸化コバルト（Co純度62重量%、硫酸根含有0.17重量%）19.01gをアルミナるつぽに入れ十分混合して均一な混合物を調製した。次いで、該混合物をアルミナるつぽに充填し、電気加熱炉に入れ大気雰囲気下で昇温し、800℃でこの温度を保持して12時間焼成処理した。得られた焼成物を大気中で冷却した後、粉碎し、0.25重量%の硫酸根を含有する $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ を得た。

【0107】実施例1と同様に、このコバルト含有ニッケル酸リチウムを正極活物質として電池を作製し、サイクル寿命の評価試験を行った。その結果、サイクル寿命（維持率）は87%であった。コバルト含有ニッケル酸リチウムについても、硫酸根を0.25重量%含ませることにより、サイクル寿命の大幅な向上が確認された。上記の実施例1～3を鑑みれば、硫酸根の濃度は0.01重量%以上5重量%以下が好ましいと推測できる。

【0108】

【発明の効果】硫酸根を含有する正極活物質を二次電池に用いれば、サイクル寿命が優れた二次電池を提供することができる。

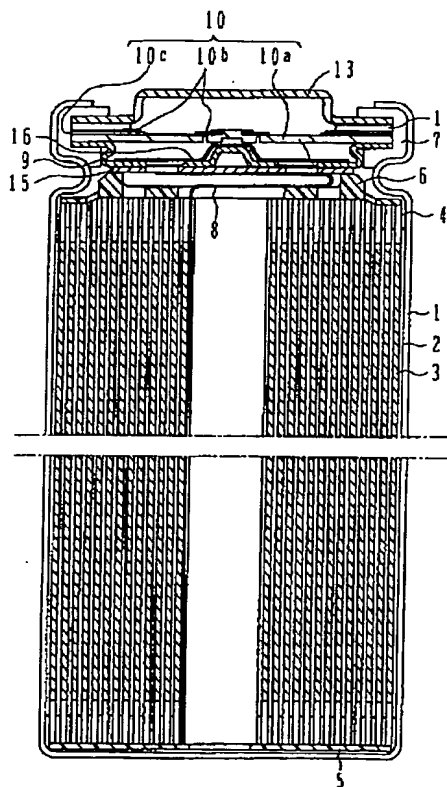
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例に使用したシリンダー型の電池の断面図を示す。

【符号の説明】

- 1 電池缶（負極端子を兼ねる）
- 2 負極シート
- 3 正極シート
- 4 セパレーター
- 5 下部絶縁板
- 6 上部絶縁板
- 7 ガスケット
- 8 正極リード
- 9 防爆弁体
- 10 電流遮断スイッチ
- 11 PTCリング
- 13 電池蓋（正極端子を兼ねる）
- 15 溶接プレート
- 16 絶縁カバー

【図1】



フロントページの続き

(72) 発明者 井上 弘
宮城県黒川郡大和町松坂平 1 丁目 6 番地
富士フイルムセルテック株式会社内
(72) 発明者 河合 清
神奈川県南足柄市中沼 210 番地 富士写真
フイルム株式会社内
(72) 発明者 山崎 信幸
東京都江東区亀戸 9 丁目 11 番 1 号 日本化
学工業株式会社研究開発本部内

(72) 発明者 福知 稔
東京都江東区亀戸 9 丁目 11 番 1 号 日本化
学工業株式会社研究開発本部内
F ターム(参考) 5H003 AA04 BA00 BA01 BB04 BB05
BD03 BD04 BD06
5H014 AA02 BB00 BB01 EE10 HH01
HH08
5H029 AJ05 AK03 AL02 AL03 AL06
AL07 AM01 AM02 AM03 AM04
AM05 AM07 AM16 BJ02 BJ03
BJ04 CJ01 CJ02 CJ11 DJ04
HJ01